第31卷　第2期
2017年2月

材料研究学报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 31 No. 2
Feb. 2017

低温低压电弧等离子体渗氮处理316不锈钢的耐腐蚀性能

杨文进[1,2]　赵彦辉[2]　沈明礼[2]　刘占奇[2]　肖金泉[2]　宫 骏[2]
于宝海[2]　孙 超[2]

1 中国科学技术大学材料科学与工程学院 合肥 230027
2 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘 要 在低温下对316奥氏体不锈钢进行低压电弧等离子体渗氮处理，研究了渗氮处理对不锈钢耐腐蚀性能的影响。结果表明：渗氮层有两个子层，由纳米晶扩张奥氏体和少量的CrN化合物组成的外表层和单一结构的扩张奥氏体内层。由于低压电弧等离子体浓度高，在400℃渗氮1 h得到的渗氮层厚度达到15 μm，表现出很高的渗氮速率。纳米晶外表层是渗氮不锈钢耐腐蚀性能的关键，促进了钝化膜的生成，渗氮后试样表面形成的钝化膜厚度达到27 nm，比原始不锈钢钝化膜的2倍还多。渗氮不锈钢试样的腐蚀电流(3.55×10^{-8} A/cm^2)比基材的腐蚀电流(1.99×10^{-7} A/cm^2)降低一个数量级，表明渗氮后试样的耐腐蚀性能提高了。

关键词 材料失效与保护，低压电弧等离子体渗氮，纳米晶扩张奥氏体，渗氮速率，耐腐蚀性能

中图分类号 TB304　　**文章编号** 1005-3093(2017)02-0081-07

Corrosion Resistance of 316 Stainless Steel after Low-temperature Low-pressure Arc Plasma Nitriding

YANG Wenjin[1,2], ZHAO Yanhui[2], SHEN Mingli[2], LIU Zhanqi[2], XIAO Jinquan[2], GONG Jun[2], YU Baohai[2], SUN Chao[2]

1 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Anhui 230027, China

2 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

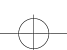
Correspondent: ZHAO Yanhui, Tel: (024)83978245, E-mail: yhzhao@imr.ac.cn; SUN Chao, Tel: (024)83978081, E-mail: csun@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 51171197)

Manuscript received 2016-05-26, in revised form 2016-07-21

ABSTRACT Low-pressure arc plasma nitriding is a novel rapid plasma nitriding process which can significantly enhance wear and corrosion resistance of austenite stainless steels. In this study, low temperature (~ 400℃) nitriding was applied to AISI 316 austenitic stainless steel (316 SS). A nitriding layer of 15 μm thickness was obtained just after 1 h processing, which is composed of an outer thin sublayer of nano-crystalline expanded austenite (nano-γ_N) with a trace of Cr nitrides and an inner thick coarse-grained expanded austenite (γ_N) sublayer. The thin surface nanolayer plays the key role in corrosion resistance of the nitrided layer, which promotes the formation of passive film. And the thickness of the passive film formed on the surface of the nitrided steel is 27 nm, which is two times over that on the bare 316 stainless steel. The corrosion current of nitrided steel is 3.55×10^{-8} A/cm^2 in 3.5% NaCl solution, *c.a.* one order

资助项目 国家自然科学基金 (51171197)
收稿日期 2016-05-26 **定稿日期** 2016-07-21
作者简介 杨文进，男，1980年生，助理研究员
通讯作者 赵彦辉，副研究员，yhzhao@imr.ac.cn，研究方向为金属材料表面改性及涂层; 孙 超，研究员，csun@imr.ac.cn, 研究方向为表面工程
DOI 10.11901/1005.3093.2016.291



of magnitude lower than that of the untreated 316 austenite stainless steel (1.99×10^{-7} A/cm^2), which indicated that the nitrided layer had a lower corrosion rate. The pitting corrosion potential was not detected via electrochemical polarization experiments, exhibiting a better pitting corrosion resistance of the nitrided steel.

KEY WORDS materials failure and protection, low-pressure arc plasma nitriding, nano-crystalline expanded austenite, nitriding kinetics, corrosion resistance

低温(低于450 ºC)渗氮技术可在不破坏不锈钢耐腐蚀性能的情况下极大地强化其表面，越来越受到研究者的关注。低温等离子体渗氮在不锈钢表面所形成的扩张奥氏体层(又叫γ_N相或S相)[1-5]，实际上是一种氮过饱和固溶体，其硬度值为不锈钢基体组织硬度的2~5倍，因此能极大地强化不锈钢表面并提高其耐磨性。同时，由于渗氮温度较低，在处理过程中避免了铬氮化物的析出，不会降低不锈钢的耐腐蚀性能。但是，低温等离子渗氮的速率较低且处理时间过长，影响其在不锈钢表面强化上的应用。因此发展一种在保持不锈钢耐腐蚀性能的前提下既能强化不锈钢表面、提高其耐磨性能又具有较高的渗氮速率的等离子体渗氮技术，有重要的意义。

20世纪90年代，一种低压高密度等离子体源装置[6]促进了渗氮技术的发展[7-10]。这种渗氮装置将传统的辉光放电改为弧光放电，渗氮气压低至0.4~4 Pa，产生的等离子体密度高达10^{10}~10^{11}/cm^3[11]，极大地提高了低温下渗氮速率，缩短了处理时间。本文作者用这种渗氮技术对304不锈钢进行表面强化处理，即使在较低的渗氮温度(430℃)下也能得到较厚(10.5 μm)的渗氮层，表现出很高的渗氮速率[9]。渗氮层主要由γ_N相组成，比未处理不锈钢基体具有更高的点蚀击破电位，表现出更高的耐腐蚀性能。有多位研究者观察到，不锈钢低温等离子渗氮处理后耐腐蚀性能提高[2, 12-13]，其原因是在处理过程中生成了γ_N相。本文作者发现，采用低温(400℃)电弧等离子渗氮处理316奥氏体不锈钢生成的渗氮层，其表层为纳米晶结构[14]。李楠等[15]发现，不锈钢材料的组织由粗晶粒变成纳米晶后其耐腐蚀性能有很大的提高。而低温渗氮所得γ_N相仍为奥氏体结构，因此可以推测，渗氮层表层的纳米结构对不锈钢材料的耐腐蚀性能也有影响。本文采用低压电弧等离子体渗氮技术，在较低温度下对316奥氏体不锈钢进行表面渗氮强化处理，研究渗氮对不锈钢组织结构和耐腐蚀性能的影响。

1 实验方法

实验用316奥氏体不锈钢试样的直径为20 mm厚度为3 mm，其化学成分(质量分数，%)为：0.03 C，0.8 Si，1.42 Mn，2.16 Mo，11.2 Ni，17.8 Cr，其余为Fe。渗氮前先将其机械研磨抛光，然后在丙酮和酒精溶剂中分别超声清洗10 min。

低压电弧等离子体渗氮装置为俄制TRIO真空系统，功率为20 kW，其示意图在图1中给出。先将该渗氮装置腔体真空度抽至7×10^{-3} Pa，然后通入氩气，产生氩等离子体。将试样在氩等离子体中去氧化皮活化30 min，然后通入氮气(气压为0.6 Pa)，生成氮等离子体[8]。对试样施加−700 V的脉冲偏压，频率为40 kHz，占空比为50%。渗氮温度为400℃，处理时间为1 h，电弧等离子源电流为85 A，处理完成后样品在真空条件下随炉冷却至室温。

用D/max2400X型X射线衍射仪(XRD)分析渗氮样品表面的物相。使用马布尔试剂(盐酸20 ml+水20 ml+硫酸铜5 g)刻蚀渗氮样品的横截面，用S-3400N场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观测样品横截面的形貌。使用ESCALAB250表面分析系统(XPS)和EPMA-1610电子探针显微分析仪(EPMA)分别分析渗氮层成分沿深度分布。用JEM-2010F透射电子显微镜(TEM)观察样品的表面组织和内层组织。用单侧离子减薄方法制备表面透射试样，先从背面机械研磨至约50 μm厚度然后用Ganta凹坑减薄仪将样品由背面减至大约10 μm厚度，最后用GL6960离子减薄仪从背面单侧离子减薄至穿孔。使用PARSTA T2273A电化学测试系统测试电化学极化曲线，腐蚀介质为3.5% NaCl溶液，电解池为标

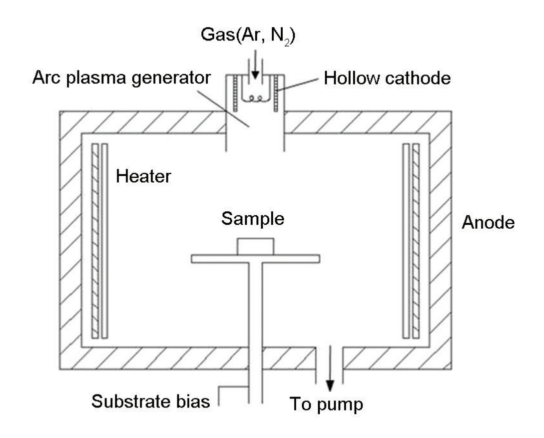
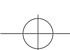


图1 低压电弧等离子体渗氮装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the low-pressure arc plasma-assisted nitriding device



准的三电极体系，辅助电极为铂片，参比电极为饱和甘汞电极(SCE),样品为工作电极。测试前将样品在溶液中浸泡10 min，待开路电位稳定后从开路电位开始以20 mV/ min的速度进行正向动态阳极极化扫描。用KL1500型体视显微镜观察浸泡48 h后样品表面的腐蚀形貌。

2 结果和讨论

在400℃低压电弧等离子渗氮1 h后, 在316不锈钢表面形成一个双层结构的改性层，如图2a所示。Borgioli [16]在不锈钢等离子渗氮过程中也观察到类似的双层结构。其中较厚的外层是渗氮层，较薄的内层则是因不锈钢中的碳原子扩散而形成的。低压电弧等离子源能产生高达10^{10}~10^{11} /cm^{3}的高密度等离子体。在这种高密度等氮离子体的强烈轰击下试样表层的碳原子被激活，并由表层向内扩散而形成碳富集的扩散层。从图2a可以看出，本文采用的低压电弧等离子渗氮技术在400℃下处理1 h得到了约15 μm的渗氮层，而Zhang [1]等用传统等离子渗氮技术对316奥氏体不锈钢在400℃处理60 h才得到约20 μm深度的渗氮层，可见本文采用的低压电弧等离子渗氮技术具有很高的渗氮速率。高渗氮速率一方面与等离子密度有关，另一方面与处理过程中所加持的高脉冲偏压(−700 V)有关。较高的脉冲偏压使氮离子体加速，增加等离子体能量，在试样表面形成一个高密度的粒子鞘层，有利于提高等离子体渗氮效率。316不锈钢渗层氮元素沿深度的分布，如图2b所示。可以看出，氮元素含量沿深度方向缓慢降低，含量(原子分数)为10%~22%。

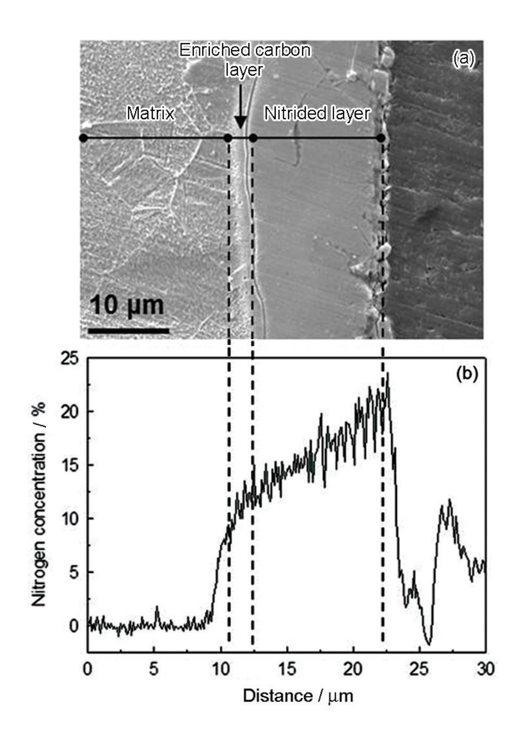


图2 渗氮样品的截面SEM像和氮元素深度分布曲线
Fig.2 Cross-sectional SEM images (a) and EPMA depth profiles (b) of the nitrided sample

图3给出了渗氮后316不锈钢样品的XRD物相分析结果，可见渗氮层为单一结构的扩张奥氏体相。这种扩张奥氏体相(也叫γ_N相或者S相)是一种氮原子过饱和固溶体，具有面心立方结构。与原始不锈钢的X-射线衍射谱线相比，γ_N相渗氮层的衍射峰出现明显的宽化和向低角度偏移，这种现象在低温渗氮或者渗碳处理不锈钢过程中也观察到[9-10, 17]。其原因是，在渗氮或者渗碳过程中，渗入样品表面的活性粒子，进入到不锈钢奥氏体面心立方晶格内，导致晶格膨胀，晶面间距增加，从而导致其X-射线衍射峰宽化和峰位向低角度偏移。

在高密度等离子体轰击下样品最外表层会出现一个瞬态高温区，使等离子渗氮不锈钢样品最外表层微量的氮化物析出。为了确认渗氮层的组织结构，对渗氮层以及其外表层进行TEM观察，结果如图4所示，其中图4b是套取图4a中虚线部分所做的选区电子衍射谱(SAED)。可以看出，渗氮层外表层由纳米晶面心立方结构的γ_N相和少量的CrN化合物组成，其选区衍射谱为多晶的衍射环组成，表明其为非常细小的纳米晶结构，且取向随机分布。而图4c和图4d则表明渗氮层内层为单一结构的γ_N相，与X-射线衍射分析结果一致。

纳米化后不锈钢材料表面所形成钝化膜更加致密，钝化膜中载流子密度更低，从而抑制了钝化膜的电化学反应进程，降低了钝化膜溶解速度，提高了其耐腐蚀性能[15]。为了考察表面纳米晶层对渗氮不锈钢耐腐蚀性能的影响，将表层纳米晶层除去。除去纳米晶层的具体方法为：用2000#砂纸研磨一段时间，然后用XPS检测表面氮含量。经过与电子探针

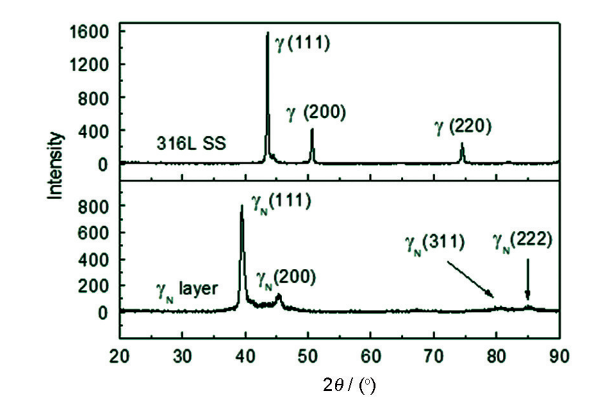


图3 渗氮及未渗氮样品的XRD图谱
Fig.3 XRD patterns of the untreated and nitrided samples

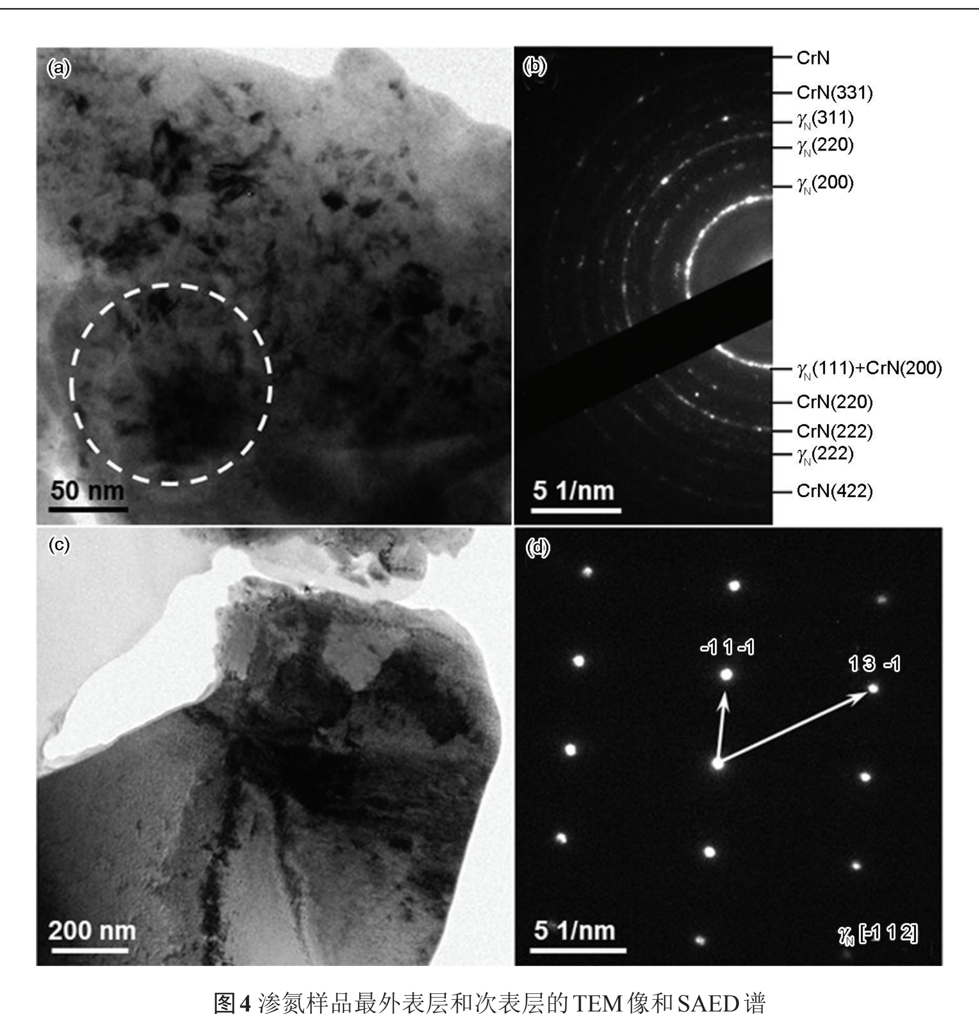


图4 渗氮样品最外表层和次表层的TEM像和SAED谱

Fig.4 TEM image of the top-surface layer (a) and (c) of the nitrided layer, and their corresponding SAED patterns (b) and (d)

(EPMA)所测得氮含量与渗层深度关系曲线进行比对，确认所研磨的深度。研磨厚度大于1 μm小于渗层厚度即可，即保证了去掉纳米层又保留了渗氮层。将去除表面纳米层的渗氮316不锈钢在3.5% NaCl溶液中浸泡48 h，观察其表面腐蚀情况。图5表明，经过长时间浸泡后试样表面出现明显的点蚀破坏，且在点蚀孔周围有铁锈生成。而未去除表面纳米晶层的渗氮不锈钢和原始不锈钢试样，在同样的浸泡条件下表面没有发生明显变化。这表明，去除最外表层后，γ_N相渗氮层耐腐蚀性被严重破坏，其耐腐蚀性不如未理的不锈钢组织。

图6给出了原始不锈钢试样、渗氮316不锈钢以及去除纳米晶表层后渗氮试样在3.5% NaCl溶液中的动电位极化曲线测试结果，由Tafel外推法得到其腐蚀电位(E_{corr})、腐蚀电流(I_{corr})和击破电位(E_p)(表1)。从图6a可见，未处理不锈钢样品的极化曲线表现出典型的从自钝化到钝化膜击破转换过程，点蚀击破电位在0.3~0.6 V/SCE之间。极化电位为0.5 V/SCE时未处理不锈钢基体的电流密度高达5.7×10^{-3} A/cm^2，而经过低压电弧等离子体渗氮处理后不锈钢样品的电流密度只有约4.6×10^{-5} A/cm^2，比未处理样品的电流密度低两个数量级。这表明，与原始不锈钢样品相比，渗氮不锈钢钝化膜的溶解速度低得多，耐腐蚀性能得到了一定的提高。从表1可以看出，渗氮不锈钢的腐蚀电位和未处理不锈钢的腐蚀电位基本相同，但是其腐蚀电流(3.55×10^{-8} A/cm^2)却比未处理样品的腐蚀电流(1.99×10^{-7} A/cm^2)小一个数量级。这表明，渗氮后不锈钢试样的腐蚀速率变低，耐腐蚀性能提高了。从图6b可以看出，将渗氮样品的纳米晶表层去掉后样品的腐蚀电压有一定的降低，腐蚀电流增大。这说明，去掉纳米晶表层后样品更容易受到Cl^-的溶液的侵蚀，腐蚀速率加快，耐腐蚀性能降低。从图6b还可见，去纳米晶表层后样品的维钝电流有所增大，说明其钝化膜变得疏松，溶解速度加快，耐腐蚀性能变差。同时，去除纳米晶表层后样品钝化膜被点蚀击破，击破电位为0.5~0.6 V/SCE，表明去表面纳米晶表层后样品的耐点蚀性能降低。与未处理不锈钢基材相比，去除纳米晶表层后样品的腐蚀电压(−251.84 mV/SCE)有所降低，腐蚀电流(5.21×10^{-7} A/cm^2)有所增加。这些结果表明，去表面

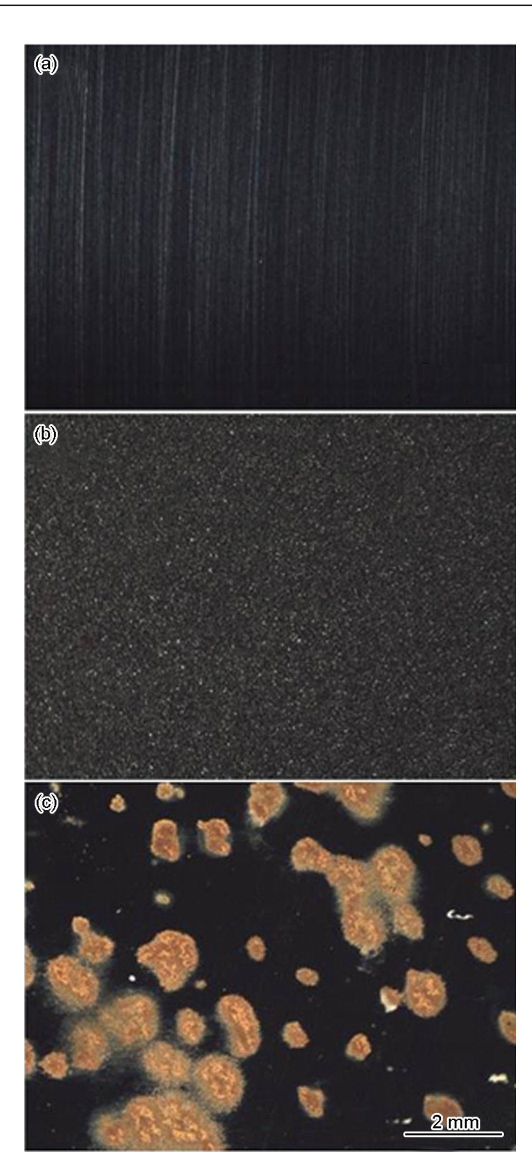


图5　不同样品在3.5% NaCl溶液中浸泡48 h后的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of the samples after immersed in 3.5% NaCl solution for 48 h (a) the substrate, (b) nitrided layer and (c) nitrided layer without nano-sublayer

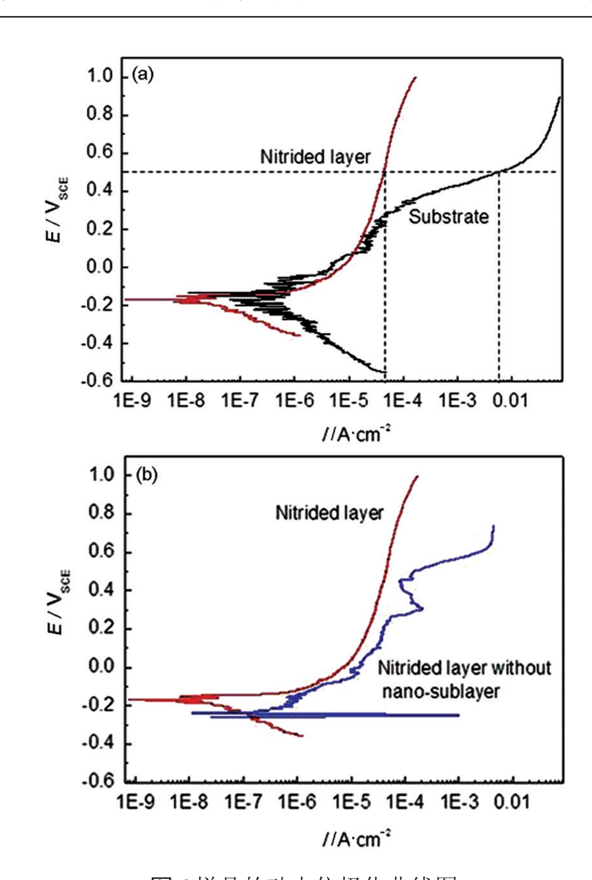


图6 样品的动电位极化曲线图

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of samples in 3.5% NaCl solution

表1 试样的腐蚀电压、腐蚀电流和点蚀电位

Table 1 Corrosion potential (E_{corr} vs. SCE), Corrosion current density (Icorr) and Pitting potential (Ep vs. SCE) of samples in 3.5% NaCl solution

Samples	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm^2)	E_p (mV)
Substrate	−155.55	1.99×10^{-7}	0.3~0.6
Nitrided layer	−172.15	3.55×10^{-8}	—
Nitrided layer without nano-sublayer	−251.84	5.21×10^{-7}	0.5~0.6

纳米晶层后样品更容易腐蚀，腐蚀速率提高。这表明，纳米晶γ_N外表层对于低压电弧等离子体渗氮处理316奥氏体不锈钢的耐腐蚀性能起关键作用。渗氮处理后316不锈钢腐蚀电流降低，耐腐蚀性得到一定的提高，但是去除纳米晶γ_N相外表层后试样的维顿电流增大，腐蚀速率加快，而且出现点蚀腐蚀破坏。

图7给出了未处理316不锈钢基体、渗氮处理后不锈钢试样以及渗氮处理后再去除表面纳米晶γ_N相层后试样在近表面区域的元素深度分布曲线。可见渗氮层近表层区域氮元素含量高达22%(图7b)，而去除表面纳米层后氮元素含量只有约17%(图7c)。从电子探针(EPMA)所得氮含量沿深度分布的数据(图2b)可知，氮含量为17%时对应的深度为5 μm。因此可得图7c对应样品表层研磨掉大约5 μm的厚度。这样既保证此试样去除了表面纳米层，又保留有一定厚度的γ_N相渗氮层。从图7中氧含量深度变化可以看出，经等离子渗氮后316不锈钢试样的钝化膜厚度约为27 nm，比原始不锈钢基体钝化膜厚度(11 nm)的两倍还多，表明渗氮后不锈钢试样的耐腐蚀性能有很大的提高。而去除表面纳米层后不锈钢试样的钝化膜只有约7 nm厚，是三个试样里最薄的，因此耐腐蚀性能最差。

纳米晶组织的晶粒小，晶粒的比表面积大，因此

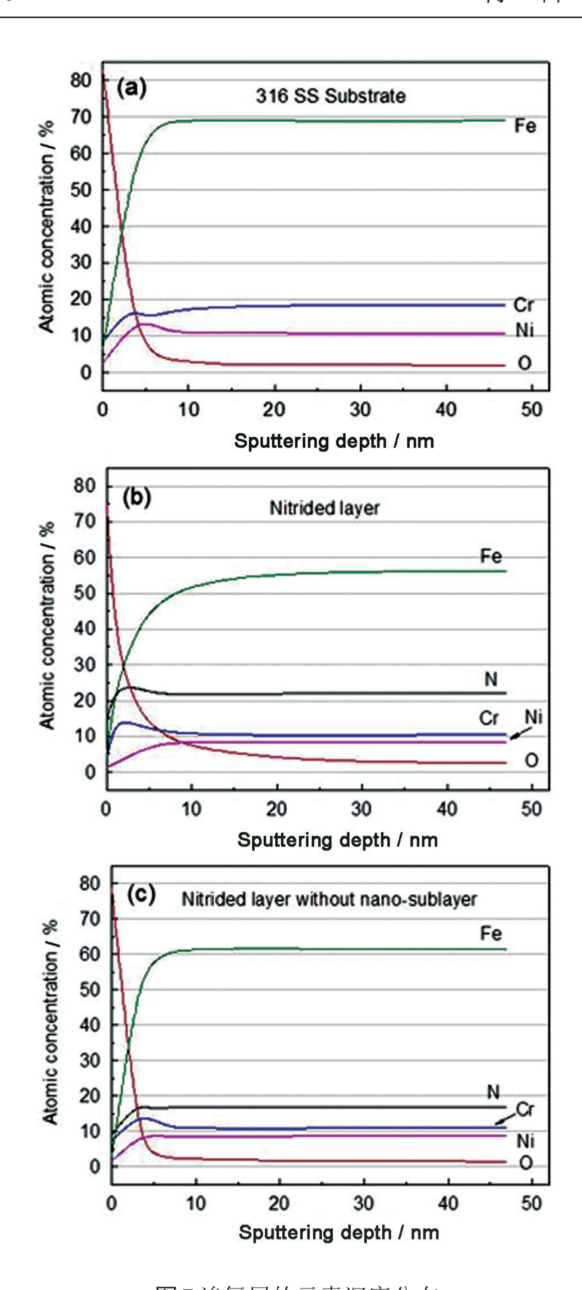


图7 渗氮层的元素深度分布

Fig.7 XPS depth profiles of (a) 316 stainless steel substrate, (b) nitrided layer and (c) nitrided layer without nano-sublayer

晶粒之间的界面体积分数高，是原子扩散理想通道。低压等离子体渗氮后的不锈钢，表层形成了便于元素扩散的纳米晶γ_N层，促进了氧原子的扩散形成钝化膜，因此形成的钝化膜比原始未处理基体的钝化膜厚，耐腐蚀性能增强。

3 结论

在400℃低压电弧等离子体渗氮1 h, 可在316不锈钢表面形成一个双层结构的改性层：渗氮外层和较薄的富碳层内层。渗氮层厚度达到15 μm，表现出较高的渗氮速率(15 μm/h, 400℃)，表面N原子含量达到22%。渗氮层由两个子层组成，即纳米晶γ_N相和少量的CrN化合物组成的外表层和单一结构的γ_N相内层。纳米晶γ_N相外表层有利于氧原子的扩散便于形成钝化膜，渗氮样品的钝化膜厚度比原始不锈钢钝化膜厚度的2倍还多，渗氮316不锈钢钝化膜更致密，钝化膜的溶解速率减缓，使耐腐蚀性能提高。

参 考 文 献

[1] Zhang Z L, Bell T. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel [J]. Surf. Eng., 1985, 1(2): 131

[2] Lei M K, Zhu X M, Yuan L J, et al. Corrosion resistance of modified surface layer on austenitic stainless steel Ⅰ. pitting corrosion and general corrosion properties [J]. Acta. Metall. Sin., 1999, 35 (10): 1081
(雷明凯, 朱雪梅, 袁力江等. 奥氏体不锈钢表面改性层耐蚀性实验研究Ⅰ. 孔蚀和均匀腐蚀性能 [J]. 金属学报, 1999, 35(10): 1081

[3] Wang L, Xu X L, Yu Z W, et al. Low pressure plasma arc source ion nitriding of austenitic stainless steel [J]. Sur. Coat. Technol., 2000, 124(2-3): 93

[4] Lin Y H, Lan W C, Ou K L, et al. Hemocompatibility evaluation of plasma- nitrided austenitic stainless steels at low temperature [J]. Sur. Coat. Technol., 2012, 206(23): 4785

[5] Li C X, Bell T. Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel[J] Wear, 2004, 256(11- 12): 1144

[6] Lieberman M A, Lichtenberg A J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing [M]. New York: Wiley Interscience, 1994

[7] Randall N X, Renevier N, Michel H, et al. Correlation between processing parameters and mechanical properties as a function of substrate polarisation and depth in a nitrided 316 L stainless steel using nanoindentation and scanning force microscopy [J]. Vacuum, 1997, 48(10): 849

[8] Goncharenko I M, Grigoriev S V, Lopatin I V, et al. Surface modification of steels by comples diffusion saturation in low pressure arc discharge [J]. Sur. Coat. Technol., 2003, 169-170: 419

[9] Zhao Y H, Yu B H, Dong L M, et al. Low-pressure arc plasma-assisted nitriding of AISI 304 stainless steel [J]. Sur. Coat. Technol., 2012, 210: 90

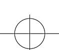
[10] Gorokhovsky V, Belluz P D B, Ion treatment by low pressure arc plasma immersion surface engineering processes [J]. Sur. Coat. Technol., 2013, 215: 431

[11] Czerwiec T, Michel H, Bergmann E. Low-pressure, high-density plasma nitriding: mechanisms, technology and results [J]. Sur. Coat. Technol., 1998, 108-109: 182

[12] Rudenja S, Pan J, Wallinder I O, et al. Enhanced passivity of austenitic AISI 304 stainless steel by low-temperature ion nitriding [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 2001, 19(4): 1425

[13] Wang L. Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding [J]. Appl. Surf .Sci., 2003 211(1-4): 308

[14] Yang W J, Zhang M, Zhao Y H, et al. Enhancement of mechanical property and corrosion resistance of 316L stainless steels by low temperature arc plasma nitriding [J]. Sur. Coat. Technol., 2016,



298: 64

[15] Li N, Li Y, Wang S G, et al. Corrosion behavior of nanocrystallized bulk 304 stainless steel Ⅰ. The research on anti-chloride ion attack of the passive film [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2007, 27 (2): 80

(李 楠, 李 瑛, 王胜刚等. 轧制纳米块体304不锈钢腐蚀行为的研究Ⅰ. 钝化膜耐氯离子侵蚀能力[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(2): 80

[16] Borgioli F, Galvanetto E, Bacci T. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels [J] Vacuum, 2016, 127: 51

[17] Rong D S, Jiang Y, Gong J M. Experimental research and thermodynamic simulation of low temperature colossal carburization of austenitic stainless steel [J]. Acta. Metall. Sin., 2015, 51(12): 1516

(荣冬松, 姜 勇, 巩建鸣. 奥氏体不锈钢低温超饱和渗碳实验及热动力学模拟研究[J]. 金属学报, 2015, 51(12): 1516

(责任编辑:黄 青)